

(11)Publication number:

08-059301

(43)Date of publication of application: 05.03.1996

(51)Int.CI.

C03C 17/34 E06B 5/18

(21)Application number: 06-200970

(71)Applicant: NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing: 25.

25.08.1994 (72)Inventor

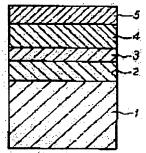
(72)Inventor: NISHIDE RIICHI

SHIBATA ITARU

(54) ULTRAVIOLET HEAT SHIELDING GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a UV heat shielding glass appropriately usable at a region needing high visible light transmittance and good UV heat shielding performance. CONSTITUTION: A first transparent dielectric film 2 contg. the UV shielding oxide with at least one kind selected from a group consisting of zinc, cerium, titanium and cadmium as a constituent, their multiple oxide or the multiple oxide formed by adding a minute amt, of a metallic element to the oxide is provided on a transparent glass substrate 1 as the first layer from the substrate side, a second transparent dielectric film 3 is furnished on the first layer as the second layer, a multiple tungsten oxide film 4 contg. at least one kind of metallic element selected from a group consisting of groups IIIa, IVa, Vb, Vlb and VIIb elements is provided on the second layer as the third layer, and a third transparent dielectric film 5 is furnished on the third layer as the fourth layer to constitute a UV heat shielding glass.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59301

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl.6

識別記号 庁内整理番号 \mathbf{F} I

技術表示箇所

C03C 17/34 E06B 5/18 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平6-200970

平成6年(1994)8月25日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 西出 利一

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72)発明者 柴田 格

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

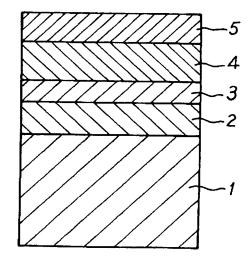
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 紫外線熱線遮断ガラス

(57)【要約】

【目的】 高い可視光線透過率及び良好な紫外線熱線遮 断性能が要求される部位に好適に使用することができる 紫外線熱線遮断ガラスを提供すること。

【構成】 透明なガラス基板上に、基板側より第1層と して亜鉛、セリウム、チタン及びカドミニウムから成る 群から選ばれた少なくとも1種を成分とする紫外線遮断 性能を有する酸化物、これらの複合酸化物又はこれらの 酸化物に微量の金属元素を添加した複合酸化物を含有す る第1の透明誘電体膜を設け、前記第1層上に第2層と して第2の透明誘電体膜を設け、該第2層上に第3層と して周期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb 族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1 種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設 け、前記第3層上に第4層として第3の透明誘電体膜を 設けてなることを特徴とする紫外線熱線遮断ガラス。



40

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明なガラス基板上に、基板側より第1 層として亜鉛、セリウム、チタン及びカドミニウムから成る群から選ばれた少なくとも1種を成分とする紫外線遮断性能を有する酸化物、これらの複合酸化物又はこれらの酸化物に微量の金属元素を添加した複合酸化物を含有する第1の透明誘電体膜を設け、前記第1層上に第2 層として第2の透明誘電体膜を設け、該第2層上に第3 層として周期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、前記第3層上に第4層として第3の透明誘電体膜を設けてなることを特徴とする紫外線熱線遮断ガラス。

【請求項2】 第2層の第2の透明誘電体膜及び第4層の第3の透明誘電体膜がシリコン、チタン、アルミニウム、錫、ジルコニウム、タンタル、クロム、ステンレス及びニクロムから成る群から選ばれた少なくとも1種の酸化物、それらの複合酸化物又は窒化酸化物であることを特徴とする請求項1記載の紫外線熱線遮断ガラス。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、自動車用や建築用窓ガラスとして好適な紫外線熱線遮断ガラスに関し、特に高い可視光線透過率及び良好な紫外線熱線遮断性能が要求される部位に好適に使用することができる紫外線熱線遮断ガラスに関する。

[0002]

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、省エネルギーの観点から窓ガラスを通じて自動車や建築物の室内に照射される太陽光の特定の波長部分を遮断し、室内の温度上昇を減少させると共に、冷房機器の負荷をも低減させるため、熱線遮断性の高い窓ガラスが要求されている。

【0003】熱線を遮断する方法としては、いわゆるドルーデミラーと呼ばれる透明基板上に酸化インジウムと酸化錫の混合膜(ITO膜)やアルミニウムを添加した酸化亜鉛膜に代表される透明導電性膜を成膜して熱線を遮断する方法が知られている。このタイプのガラスは熱線を遮断するものの遮断する波長が1.5μm以上であり、熱線遮断性能はあまり良くない。

【0004】また、各種金属膜を積層しドルーデミラー効果に光干渉効果を組み合わせて特定波長の光を反射又は透過させることが知られている。この熱線反射膜としては、例えば銀膜を透明誘電体膜で挟んだ構成が提案され(特公昭47-6315号公報)、また窒化物膜を透明誘電体膜で挟んだ構成が提案されている(特開昭63-206333号公報)。

【0005】しかしながら、上記公報に記載された熱線 遮断ガラスは熱線反射性のみを目的にしているため、後 述の紫外線遮断性能はない。また、特定の波長のみを透 50 過又は反射させる光学フィルターとして高屈折率層と低 屈折率層を特定膜厚だけ交互に多層積層させる方法が知 られており、主として酸化チタンと酸化シリコンで形成 されているが、この場合は特定波長のフィルターを目的 にしており、必ずしも本発明の目的とする遮断性能が得 られないと共に極めて多くの層が必要であった。

【0006】その他の方法としてガラス板中に特定の金属元素等を混入させ熱線を吸収させる方法が知られている。このタイプのガラスは特定の金属元素をガラスに添加することで熱線遮断性が得られるが、添加量を増加するとガラス板自体の機械的強度を弱め、また良好な熱線遮断性を得るには使用する金属元素が限定されるため色合いの点で問題がある。

【0007】一方、紫外線に関しては紫外線が人体に吸収されると日焼けを生じたり、メラニン色素が沈着してシミ、ソバカスとなり皮膚を老化させると言われている。また、紫外線照射により車内の内装材の色あせ、劣化も生じると言われている。この様な観点から紫外線遮断性能のあるガラスが求められている。

【0008】以上のようなニーズに対して紫外線及び熱線を同時に遮断する方法として、熱線遮断層と紫外線遮断層とをそれぞれ別々にガラス表面上に層状に形成する方法が知られており、特開昭61-132902号公報には紫外線吸収能を有する酸化亜鉛膜を形成し、この膜上に酸化亜鉛にアルミニウムを0.4~10原子%含ませて熱線遮断性能を付与した紫外線熱線遮断ガラスが開示されている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に記載された熱線遮断機能は、上記の技術により形成されるが、未だ満足すべき性能を発揮し得ないという欠点があった。また、例えば銀膜を利用した場合には、銀膜はシート抵抗値が数Ω−10Ω/□程度の値を有しており電波遮断性の高いものとなる。熱線遮断ガラスとしてこのような導電性膜を使用すると電波も遮断し、電波を透過する必要がある場所、例えば自動車の車室内やラジオ、テレビを設置してある建物内等では携帯電話、ラジオ、テレビ等が使用することができないという欠点があった。

【0010】また、建築用ガラスとして用いた場合には、高層ビルなどで窓ガラスが周囲の電波強度に影響すると言われている。更に、従来の紫外線熱線遮断ガラスにあっては紫外線及び熱線の遮断性能が必ずしも十分でないという欠点があった。従って本発明の目的は、簡素な層構成で紫外線と熱線を同時に遮断する性能を向上した紫外線熱線遮断ガラスを提供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、 透明なガラス基板上に、基板側より第1層として亜鉛、 セリウム、チタン及びカドミニウムから成る群から選ば れた少なくとも1種を成分とする紫外線遮断性能を有する酸化物、これらの複合酸化物又はこれらの酸化物に微量の金属元素を添加した複合酸化物を含有する第1の透明誘電体膜を設け、前記第1層上に第2層として第2の透明誘電体膜を設け、該第2層上に第3層として周期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、前記第3層上に第4層として第3の透明誘電体膜を設けてなることを特徴とする紫外線熱線遮断ガラスにより達成された。

【0012】以下、本発明を更に詳細に説明する。図1は本発明の熱線遮断ガラスの構成を示す。図1において、1は透明なガラス基板を示す。この透明なガラス基板は、ソーダライムガラスやアルミノシリケートガラスなどの各種ガラス板、グレー、ブルー、ブロンズ及びグリーン色などの着色ガラス板、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)やポリカーボネイト(PC)などの透明樹脂基板から適宜選択することができる。

【0013】図1において、2は第1層として前記透明 20 なガラス基板1上に設けられた亜鉛、セリウム、チタン、カドミニウムのいずれかを主成分とする紫外線遮断性能を有する酸化物、これらの複合酸化物又はこれらの酸化物に微量の金属元素を添加した複合酸化物を含有する第1の透明誘電体膜を示す。

【0014】3は第2層として第1の透明誘電体膜2上に設けられた第2の透明誘電体膜を示す。4は第3層として前記第2の透明誘電体膜3上に設けられた周期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を示す。5は第4層として前記複合酸化タングステン膜4上に設けられた第3の透明誘電体膜を示す。

【0015】第1の透明誘電体膜2は上記の誘電体から任意に選択することができるが、特に酸化亜鉛、酸化亜鉛と酸化セリウム、酸化カドミニウム、酸化シリコンなどの透明誘電体よりなる複合誘電体膜、及び酸化チタンと酸化セリウムよりなる複合誘電体膜が好ましい。これはこれらの膜が優れた紫外線遮断性能と可視光線域での透明性を有するためである。

【0016】微量金属としては鉄、クロム、シリコンが好ましく用いられ、その添加量は1~10原子%の範囲である。この範囲を超える添加量になると紫外線遮断性能が向上しない。特に酸化亜鉛に鉄、クロム、シリコンを少なくとも1種1~10原子%の範囲で添加したものが好ましい。これはこれらの膜が優れた紫外線遮断性能と可視光線域での透明性を有するためである。

【0017】第1の透明誘電体膜2の屈折率は少なくと も1.5以上、特に1.5~2.5の範囲の値であるこ とが好ましい。屈折率が1.5未満になると、紫外線遮 断性能が劣り、逆に2.5を超えるとガラス側からの反射色が強くなる。

【0018】第2の透明誘電体膜3は上記のものから任意のものを使用することができるが、特にシリコン、チタン、アルミニウム、錫、ジルコニウム、タンタル、クロム、ステンレス及びニクロムの酸化物、それらの複合酸化物又は窒化酸化物が用いられる。この透明誘電体膜の屈折率は第1の透明誘電体膜の屈折率と同等かそれより低いことが好ましく、特に1.4~2.5の範囲にあることが好ましい。この範囲を超えると充分な光干渉効果が得られない。

【0019】第2の透明誘電体層上に第3層4として形成される膜は、周期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜である。本発明において熱線を遮断する機能は、この第3層として用いられる複合酸化タングステン膜、及び第1の透明誘電体膜2、第2の透明誘電体膜3、複合酸化タングステン膜4、第3の透明誘電体膜5の積層構成に起因する光干渉による。

【0020】一般に、酸化タングステン膜において最も酸化された状態ではタングステンは6価の価数を有する。この状態では酸化タングステン膜は透明であり、熱線を遮断する能力はない。最も酸化された状態より若干還元された5価のタングステンが存在すると熱線を遮断する能力は高く、特に近赤外線域に吸収を生じる。この吸収をもつ酸化タングステンは酸素/タングステン比で2.50~2.98の範囲である。この範囲以外の比率になると熱線吸収を期待することはできない。

【0021】また、酸化タングステンはその製造方法にもよるが、一般に耐久性が充分でないことが知られている。更に、導電性は膜厚にもよるが、数 $K\Omega/\square$ ~数十 $K\Omega/\square$ の範囲であり、上記電波透過性の問題点を考慮すると充分な髙抵抗値ではない。

【0022】本発明においては、ガラス基板上に周期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を用いる。この複合酸化物膜は酸化タングステンが有する赤外線域の強い光吸収を本質的に持つ。

【0023】周期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素は、複合酸化タングステン膜中で安定な酸化物として酸化タングステンと共存する。これらの元素を酸化タングステンに添加することにより膜の耐久性をより向上させることができると共に、膜の抵抗値を数百ΚΩ/□〜数百ΜΩ/□まで高抵抗化することができる。

【0024】本発明の複合酸化タングステン膜は、周期 律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びV IIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種をタングステン膜に含有させることにより得られる。IIIa族としてはAI、IVa族としてはSi、Vb族としてはV、Nb、VIb族としてはCr、VIIb族としてはMnを好ましく用いることができる。これらの元素を用いることにより、更に良好な熱線遮断性能及び耐久性が得られ、複合酸化タングステン膜を高抵抗化することができる。

【0025】複合酸化タングステン膜の屈折率は第1及び第2の透明誘電体膜の屈折率よりも高いことが好ましく、2.2~2.8の範囲にあることが好ましい。複合酸化タングステン膜の屈折率が2.2より低いと他の膜との光干渉が充分に得られず、逆に2.8より高いと反射色が強くて実用的でない。

【0026】第3の透明誘電体膜5は任意のものから適宜選択することができるが、特にシリコン、チタン、アルミニウム、錫、ジルコニウム、タンタル、クロム、ステンレス及びニクロムの酸化物、それらの複合酸化物又は窒化酸化物を用いることが好ましい。第3の透明誘電体膜5の屈折率は複合酸化タングステン膜4の屈折率よりも低いことが好ましく、特に1.4~2.5の範囲にあることが好ましい。第3の透明誘電体膜5は、第2の透明誘電体膜3と同じでも異なっていても良く、またその膜厚や屈折率も同じでも異なっていても良い。

【0027】これらの紫外線熱線遮断膜はスパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法、化学気相法(CVD法)などの真空成膜法及びゾルゲル法等の湿式成膜法によって成膜することができる。また、任意の層の作製法としてこれらの方法を組み合わせて行うこともできる。

【0028】このうち大面積化及び生産性等の観点から、スパッタ法及びゾルゲル法が好ましく用いられる。例えば、複合酸化タングステン膜3は以下のスパッター法で成膜することができる。スパッタターゲットとしてタングステンと周期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の元素を所定の濃度含む合金ターゲットを使用し、スパッタガスとして所定のガス比に調整されたアルゴン(Ar)と酸素(O_2)の混合ガスを用い、いわゆる反応性スパッタ法にて、ガラス基板上に複合酸化物膜を形成することができる。

【0029】また、例えば第1の透明誘電体膜2の紫外線を遮断する酸化亜鉛膜は以下のゾルゲル法で成膜することができる。亜鉛の金属石鹸を含む塗布液を作製し、この塗布液に片面をマスキングした透明ガラス基板を浸漬し、一定速度で引き上げ、片面に塗布膜を得る。この塗布膜を電気炉にて焼成することによって透明酸化亜鉛膜を成膜することができる。

【0030】各層の膜厚としては第1層の第1の透明誘 電体膜2は紫外線遮断性能を発現させるために50nm 以上、特に100~9,000nmの範囲とすること で、良好な紫外線遮断性能を得ることができる。第2層の第2の透明誘電体膜3は光干渉効果が現れる厚さでよいが、特に2~300 n mの範囲であることが好ましい。第2の透明誘電体膜3の厚さが2 n m 未満になると島状となり、逆に300 n m を超えると経済性に劣る。また、この両者に加え、全体の膜構成中において安定かつ確実な性能を得るためには5~200 n m の範囲にあることが好ましい。

【0031】第3層の複合酸化タングステン膜4の膜厚は熱線遮断機能を発現することのできる厚さであればよいが、特に2~300nmの範囲であることが好ましい。複合酸化タングステン膜4の膜厚が2nm未満になると島状となり、逆に300nmを超えると経済性に劣る。また、この両者に加え、全体の膜構成中において安定かつ確実な性能を得るためには5~200nmの範囲にあることが好ましい。

【0032】第4層の第3の透明誘電体膜5の膜厚は光干渉効果が現れる厚さ及び保護機能の発現する厚さであればよいが、特に $2\sim300$ nmの範囲であることが好ましい。第3の透明誘電体膜5の膜厚が2 nm未満になると島状となり、逆に300 nmを超えると経済性に劣る。また、この両者に加え、全体の膜構成中において安全かつ確実な性能を得るためには $5\sim200$ nmの範囲にあることが好ましい。

【0033】本発明は、紫外線及び熱線を効率良く遮断することができると共に、可視光線を充分に透過させることができるため、充分な透明性を発現することができ、自動車用や建築用の紫外線熱線遮断ガラスを提供することができる。また、本発明の紫外線熱線遮断ガラスは誘電体の多層積層によるものであり、その表面抵抗は少なくとも $10 \, \mathrm{K}\, \Omega/\square$ 以上であり、ほとんどの場合では $1 \, \mathrm{M}\, \Omega/\square$ であり、外来の電波を充分に透過させることができる。更に、本発明の紫外線熱線遮断ガラスは単板で使用することができるが、合わせガラス又は複層ガラスとして使用しても良い。

[0034]

30

【作用】本発明は、透明なガラス基板上に、基板側より第1層として亜鉛、セリウム、チタン及びカドミニウムから成る群から選ばれた少なくとも1種を成分とする紫外線遮断性能を有する酸化物、これらの複合酸化物又はこれらの酸化物に微量の金属元素を添加した複合酸化物を含有する第1の透明誘電体膜を設け、前記第2層上に第3層として開期律表のIIIa族、IVa族、Vb族、VIb族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、前記第3層上に第4層として第3の透明が電体膜を設け、前記第3層上に第4層として第3の透明が重体膜を設けてなることを特徴とする紫外線熱線遮断ガラスにより、紫外線及び熱線を効率良く遮断し、更に良好な可視光線透過率を有すると共に、充分な電波透過性

能を有する自動車用や建築用窓ガラスを提供することが できる。

[0035]

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述する が、本発明はこれによって限定されるものではない。 【0036】実施例1

透明なガラス基板をイソプロピルアルコールにて脱脂洗。 浄し、純水リンスした後、窒素ブローで乾燥した。この 透明ガラス基板をスパッタ装置内に搬送し、5×10⁻⁶ Torrまで排気した。真空槽内には紫外線遮断膜2として 用いる酸化亜鉛膜用の亜鉛ターゲット、透明誘電体膜3 及び5として用いる酸化シリコン用の酸化シリコンター ゲット、熱線遮断膜4として用いるシリコンを含有した 酸化タングステン膜用のシリコンとタングステンの合金 ターゲット (Si: W=0.1:1原子比) を設置し

【0037】まず、スパッタガスとしてアルゴン及び酸 素の混合ガスを $Ar:O_2=1:1$ になるように調整 し、真空槽内のガス圧が3×10⁻³ Torr となるように 排気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー300W で、反応性スパッタにて紫外線遮断膜2として酸化亜鉛 膜を150nmに成膜した。この膜の屈折率は2.0で あった。

【0038】次に、スパッタガスとしてアルゴン及び酸 素の混合ガスを $Ar:O_2=1:1$ に調整し、真空槽内 のガス圧が4×10-3 Torrとなるように排気速度や ガス流量を調整し、スパッタパワー500Wで、反応性 スパッタにて透明誘電体膜3として酸化シリコン膜を5 0 nmに成膜した。この膜の屈折率は1. 46であっ た。

【0039】更に、スパッタガスとしてアルゴン及び酸 素の混合ガスをAr:O2 = 30:4に調整し、真空槽 内のガス圧が5×10-3 Torr となるように排気速度や ガス流量を調整し、スパッタパワー500Wで、反応性 スパッタにてシリコンを含有した複合酸化タングステン 膜4を90nmに成膜した。このときのO/W比は2. 96であり、膜抵抗は50MΩ/口であった。次に、透 明誘電体膜5として酸化シリコン膜を上記したように5 0 nmに成膜した。この膜の屈折率は1.46であっ た。

【0040】このようにして成膜された紫外線熱線遮断 ガラスの光学的特性は、可視光線透過率74%で自動車 用窓ガラスとして要求されるに充分な視認性を有し、日 射透過率58%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。 また、紫外線透過率も20%であり、有害な紫外線を充 分に遮断していた。

【0041】このガラスを建物用窓ガラスとして使用し たところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラ ジオではFMやAM電波を良好に受信することができ た。また、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携 50 ニウム含有酸化タングステン膜を80nmに成膜した。

帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFM やAM電波を良好に受信することができた。

【0042】実施例2

実施例1と同等の膜材料や成膜条件で、酸化亜鉛膜2の 膜厚を300nmとし、透明誘電体膜3及び5の酸化シ リコン膜の膜厚を100nm、複合酸化タングステン膜 4の膜厚を50nmとした。

【0043】このように成膜された紫外線熱線遮断ガラ スの光学的特性は可視光線透過率72%で自動車用窓ガ ラスとして要求されるに充分な視認性をもち、日射透過 率56%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。また、 紫外線透過率も15%であり有害な紫外線を充分に遮断 していた。

【0044】このガラスを建物用窓ガラスとして使用し たところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラ ジオではFMやAM電波を良好に受信することができ た。更に、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携 帯電話が支障なく使用することができ、ラジオではFM やAM電波を良好に受信することができた。

【0045】実施例3

実施例1及び2と膜材料の異なるものについて説明す る。透明なガラス基板をイソプロピルアルコールにて脱 脂洗浄し、純水リンスした後、窒素プローで乾燥した。 この透明ガラス基板をスパッタ装置内に搬送し、5×1 0.3 Torrまで排気した。真空槽内には紫外線遮断膜 2として用いるクロムドープ酸化亜鉛膜用のクロムをド ープした酸化亜鉛ターゲット、第2の透明誘電体膜3及 び第3の透明誘電体膜5として用いる酸化アルミニウム 膜用のアルミニウムターゲット、複合酸化タングステン 膜4として用いるアルミニウム含有酸化タングステン膜 用のアルミニウムとタングステンの合金ターゲット(A 1:W=0.1:1原子比)を設置した。

【0046】まず、スパッタガスとしてアルゴンガスを 真空槽内のガス圧が2×10⁻³ Torrとなるように排 気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー400W で、紫外線遮断膜2としてクロムドープ酸化亜鉛膜を1 50 nmに成膜した。この膜の屈折率は1.8であっ

【0047】次いで、スパッタガスとしてアルゴン及び 酸素の混合ガスをAr:O2 = 30:5に調整し、真空 槽内のガス圧が5×10-3 Torrとなるように排気速 度やガス流量を調整し、スパッタパワー400Wで、第 2の透明誘電体膜3として酸化アルミニウム膜を20n mに成膜した。この膜の屈折率は1.6であった。

【0048】次に、スパッタガスとしてアルゴン及び酸 素の混合ガスをAr:O2 =30:4に調整し、真空槽 内のガス圧が5×10-3Torrとなるように排気速度 やガス流量を調整し、スパッタパワー500Wで、反応 性スパッタにて複合酸化タングステン膜 4 としてアルミ

このときのO/W比は2.98であり、膜抵抗は150 M Ω / \square であった。また、屈折率は2.4であった。更に、第3の透明誘電体膜5として第2の透明誘電体膜3と同様にして酸化アルミニウム膜を10nmに成膜した。

【0049】このようにして成膜された紫外線熱線遮断ガラスの光学的特性は、可視光線透過率74%で自動車用窓ガラスとして要求されるに充分な視認性を有し、日射透過率57%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。また、紫外線透過率も17%であり有害な紫外線を充分10に遮断していた。

【0050】このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。また、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

【0051】 実施例4

第2の透明誘電体膜3として酸化シリコン膜の代わりに酸化錫膜を15nmとし、複合酸化タングステン膜4としてシリコン含有酸化タングステン膜を50nm用いた他は、実施例1と全く同様にして紫外線熱線遮断ガラスを成膜した。この時、酸化シリコンターゲットに代えて酸化錫ターゲットを用い、シリコンとタングステンの合金ターゲット(Mn:W比は0.1:1)を用いた。マンガン含有酸化タングステン膜のO/Wは2.72、屈折率は2.5、膜抵抗は $60M\Omega/\Box$ であった。また、酸化錫膜の屈折率は1.9であった。

【0052】このようにして成膜された紫外線熱線遮断ガラスの光学的特性は、可視光線透過率72%で自動車用窓ガラスとして要求されるに充分な視認性をもち、日射透過率54%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。また、紫外線透過率も20%であり有害な紫外線を充分に遮断していた。更に、このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。また、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障なく使用することができ、ラジオ40ではFMやAM電波を良好に受信することができた。

【0053】実施例5

第1の透明誘電体膜2及び複合酸化タングステン膜3の 成膜をゾルゲル法にて行った例について説明する。第1 の透明誘電体膜2として酸化亜鉛膜を以下のようにゾル ゲル法にて成膜した。2-エチルヘキサン酸亜鉛(18 %)100g、脱水ひまし油脂肪酸(リノール酸含有率 86%)80g、レベリング剤としてTSF400(東 芝シリコーン株式会社製の商品番号)5g、希釈溶媒と して混合キシレン320gを攪拌混合して、酸化亜鉛膜 用塗布液を得た。

【0054】この塗布液に片面をマスキングした透明ガラス基板を浸漬し20cm/分の速度で引き上げ片面に塗布膜を得た。この塗布膜を150℃で15分間遠赤外線炉で乾燥、硬化し更に500℃で15分間電気炉にて焼成し750nmの透明酸化亜鉛膜を成膜した。この膜の屈折率は1.8であった。

【0055】次に、複合酸化タングステン膜3として酸化シリコン膜を以下のようにゾルゲル法にて成膜した。メチルトリメトキシシラン400gとテトラメトキシシラン150gとを混合し、nープタノール1600gに加えて混合した。更に、5%酢酸水溶液284gを滴下した後、約3時間攪拌し、室温で1日放置することにより酸化シリコン用塗布液を得た。

【0056】この塗布液に上記の酸化亜鉛膜が成膜された透明ガラス基板を浸漬し、20cm/分の速度で引き上げ片面に塗布膜を得た。この塗布膜を120℃で15分間乾燥し、500℃で30分間電気炉にて焼成した後、更に650℃で2分間電気炉にて焼成し、透明酸化亜鉛膜上に酸化シリコン膜50nmを成膜した。この膜の屈折率は1.46であった。

【0057】このようにゾルゲル法により酸化亜鉛膜、酸化シリコン膜を成膜した透明ガラス基板をスパッタ装置内に搬送し、 5×10^6 Torrまで排気した。真空槽内には、複合酸化タングステン膜4の熱線遮断膜として用いるシリコンを含有した酸化タングステン膜用のシリコンとタングステンの合金ターゲット(Si:W=0.1:1 原子比)、第3の透明誘電体膜5として用いる酸化シリコン用の酸化シリコンターゲットを設置した。

【0058】上記透明ガラス基板上にシリコン含有酸化タングステン膜を反応性スパッター法により成膜した。スパッタガスとしてアルゴン及び酸素の混合ガスをAr: $O_2=30:4$ に調整し、真空槽内のガス圧が 5×10^{-3} Torrとなるように排気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー500 Wで、シリコン含有酸化タングステン膜を80 nmに成膜した。この膜のO/W比は2.98であり、膜抵抗は60 M Ω / \square であった。また、膜の屈折率は2.3であった。

【0059】次いで、第3の透明誘電体膜5として酸化シリコンを反応性スパッター法により以下のように成膜した。スパッタガスとしてアルゴン及び酸素の混合ガスをAr: $O_2=30:5$ になるように調整し、真空槽内のガス圧が 5×10^{-3} Torrとなるように排気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー400Wで、第3の透明誘電体膜5として酸化シリコン膜を50nmに成膜した。この膜の屈折率は1.46であった。

【0060】このようにして成膜された紫外線熱線遮断ガラスの光学的特性は、可視光線透過率70%で自動車用窓ガラスとして要求されるに充分な視認性をもち、日

射透過率52%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。 また、紫外線透過率も20%であり有害な紫外線を充分 に遮断していた。

【0061】このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。また、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

【0062】実施例6

実施例5と同様に第1の透明誘電体2及び第2の透明誘電体3の成膜をゾルゲル法にて行った別の例について説明する。第1の透明誘電体膜2及び第2の透明誘電体膜3として実施例5と全く同様な方法により酸化亜鉛膜及び酸化シリコン膜を形成したが、膜厚をそれぞれ650nm及び150nmとした他は、実施例5と全く同様にして紫外線熱線遮断ガラスを成膜した。

【0063】このようにゾルゲル法により酸化亜鉛膜及び酸化シリコン膜を成膜した透明ガラス基板をスパッタ装置内に搬送し、5×10 ° Torrまで排気した。真 20空槽内には、複合酸化タングステン膜4の熱線遮断膜として用いるニオブを含有した酸化タングステン膜用のニオブとタングステンの合金ターゲット(Nb:W=0.1:1原子比)、第3の透明誘電体膜5として用いる酸化チタン用のチタンターゲットを設置した。

【0064】上記透明ガラス基板上にニオブ含有酸化タングステン膜を反応性スパッター法により成膜した。スパッタガスとしてアルゴン及び酸素の混合ガスをAr: $O_2=30:4$ に調整し、真空槽内のガス圧が 5×10 3 Torrとなるように排気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー<math>400 Wで、ニオブ含有酸化タングステン膜を90 nmに成膜した。

【0065】このときのO/W比は2.6であり、膜抵抗は170 M Ω / \square であった。また、屈折率は2.4であった。次いで、第3 の透明誘電体膜5 として酸化チタンを反応性スパッター法により以下のように成膜した。スパッタガスとしてアルゴン及び酸素の混合ガスをAr: $O_2=1:1$ となるように調整し、真空槽内のガス圧が 5×10^3 Torrとなるように排気速度及びガス流量を調整し、スパッタパワー400 Wで、第3 の透明 40 誘電体膜5 として酸化チタン膜を10 nmに成膜した。この膜の屈折率は2.2であった。

【0066】このようにして成膜された紫外線熱線遮断ガラスの光学的特性は、可視光線透過率75%で自動車用窓ガラスとして要求されるに充分な視認性を有し、日射透過率54%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。また、紫外線透過率も25%であり有害な紫外線を充分に遮断していた。

【0067】このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラ 50

ジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。また、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

【0068】実施例7

第1の透明誘電体膜2の成膜を他のゾルゲル法にて行った例について説明する。第1の透明誘電体膜2を以下の方法による $TiO_2 + CeO膜とした他は、実施例5と全く同様にして紫外線熱線遮断ガラスを成膜した。$

【0069】塩化セリウム2.8gをエタノール35cc中に加えて溶解した。この溶液にチタニウムテトライソプロポキシド1.7gを添加し、シリコンテトラエトキシド0.9gを添加し、更に2-(2-メトキシエトキシ)エタノール5.0gを加え、80 $^{\circ}$ で1時間攪拌しつつ、加熱した。

【0070】室温まで冷却した後、水0.35ml及び61%硝酸0.1mlを加え、80℃で1時間攪拌しつつ、加熱した。この時のpHは2であった。この溶液を室温まで冷却した後スピンナーによりソーダライムガラス上に塗布した。スピンナー塗布条件は1000rpmで30秒であった。塗布試料を大気中で乾燥させた後、電気炉中に入れ、500℃で10分間焼成した。得られた薄膜試料の膜厚は400nmであり、屈折率は1.9であった。

【0071】このようにして成膜された紫外線熱線遮断ガラスの光学的特性は、可視光線透過率72%で自動車用窓ガラスとして要求されるに充分な視認性を有し、日射透過率53%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。また、紫外線透過率も20%であり、有害な紫外線を充分に遮断していた。

【0072】このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。また、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障なく使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

[0073]



線及び熱線を効率良く遮断し、更に良好な可視光線透過率を有すると共に、充分な電波透過性能を有する自動車 用や建築用窓ガラスが得られる。

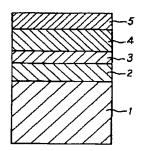
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱線遮断ガラスの膜構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明なガラス基板
- 2 第1の透明誘電体膜
- 3 第2の透明誘電体膜
- 4 複合酸化タングステン膜
- 5 第3の透明誘電体膜

[図1]



* NOTICES *



JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The oxide which has the ultraviolet-rays cutoff engine performance which uses as a component at least one sort chosen from the group which consists of zinc, a cerium, titanium, and cadmium NIUMU as the 1st layer from a substrate side on a transparent glass substrate, The 1st transparence dielectric film containing the multiple oxide which added the metallic element of a minute amount to these multiple oxides or these oxides is prepared. The 2nd transparence dielectric film is prepared as the 2nd layer on said 1st layer. As the 3rd layer on this 2nd layer The IIIa group of the periodic table, Ultraviolet-rays heat ray cutoff glass characterized by preparing the compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of an IVa group, Vb group, a VIb group, and a VIIb group, and coming to prepare the 3rd transparence dielectric film as the 4th layer on said 3rd layer.

[Claim 2] Ultraviolet-rays heat ray cutoff glass according to claim 1 characterized by being at least one sort of oxides with which the 2nd transparence dielectric film of the 2nd layer and the 3rd transparence dielectric film of the 4th layer were chosen from the group which consists of silicon, titanium, aluminum, tin, a zirconium, a tantalum, chromium, stainless steel, and Nichrome, those multiple oxides, or a nitriding oxide.

* NOTICES *



JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Industrial Application] This invention relates to the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass which can be used suitable for the part to which high visible-ray permeability and the good ultraviolet-rays heat ray cutoff engine performance are demanded especially about ultraviolet-rays heat ray cutoff glass suitable as the object for automobiles, or a structural windowpane.

[Description of the Prior Art] While intercepting conventionally the specific wavelength part of the sunlight irradiated by the interior of a room of an automobile or a building through a windowpane from a viewpoint of energy saving and decreasing an indoor temperature rise, in order to also reduce the load of a chiller machine, the high windowpane of heat ray cutoff nature is demanded. [0003] The approach of forming the transparent conductive film represented by the zinc-oxide film which added the mixed film (ITO film) and aluminum of indium oxide and tin oxide on the transparence substrate called the so-called Drew Demi Ra as an approach of intercepting a heat ray, and intercepting a heat ray is learned. The wavelength intercepted although this type of glass intercepts a heat ray is 1.5 micrometers or more, and the heat ray cutoff engine performance is not so good.

[0004] Moreover, carrying out the laminating of the various metal membranes, combining optical cross protection with the Drew Demi Ra effectiveness, and making the light of specific wavelength reflect or penetrate is known. The configuration which the configuration which sandwiched the silver film with the transparence dielectric film, for example was proposed as this heat ray reflective film (JP,47-6315,B), and sandwiched the nitride film with the transparence dielectric film is proposed (JP,63-206333,A).

[0005] However, since the heat ray cutoff glass indicated by the above-mentioned official report is aimed only at heat ray reflexibility, there is no below-mentioned ultraviolet-rays cutoff engine performance. Moreover, although the approach of considering as the light filter made to penetrate or reflect only specific wavelength, and only specific thickness carrying out the multilayer laminating of a high refractive-index layer and the low refractive-index layer by turns is learned and it was formed mainly with titanium oxide and silicon oxide, while the cutoff engine performance which aims at the filter of specific wavelength in this case, and is not necessarily made into the purpose of this invention was not obtained, very many layers were required.

[0006] The method of making a specific metallic element etc. mix into a glass plate as the other approaches, and making a heat ray absorb is learned. Although heat ray cutoff nature is obtained because this type of glass adds a specific metallic element on glass, since the metallic element which weakens the mechanical strength of the glass plate itself, and is used for obtaining good heat ray cutoff nature will be limited if an addition is increased, there is a problem in respect of a tint. [0007] It is said that suntan will be produced on the other hand if ultraviolet rays are absorbed by the body about ultraviolet rays, or a melanin carries out deposition, serves as silverfish and buckwheat dregs, and ages the skin. Moreover, it is said that the colour fade-out of interior material in the car and degradation are also produced by UV irradiation. The glass which has the ultraviolet-rays cutoff engine performance from such a viewpoint is called for.

[0008] As an approach of intercepting ultraviolet rays and a heat ray to coincidence to the above

needs, the approach of forming separately a heat ray filter layer and an ultraviolet-rays filter layer in the shape of a layer on a glass front face, respectively is learned, the zinc-oxide film which has ultraviolet absorption ability is formed in JP,61-132902,A, and the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass which was 0.4-10 atom % Made to contain aluminum in a zinc oxide, and gave the heat ray cutoff engine performance on this film is indicated.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the heat ray cutoff function indicated by the above-mentioned official report was formed by the above-mentioned technique, it had the fault that the engine performance which should still be satisfied could not be demonstrated. Moreover, when a silver film is used, for example, the silver film has the value whose sheet resistance is several ohm-10ohm/** extent, and becomes the high thing of electric-wave cutoff nature. When such conductive film was used as heat ray cutoff glass, the electric wave was also intercepted, and in the building in which the location which needs to penetrate an electric wave, for example, the vehicle interior of a room of an automobile and radio, and television are installed, there was a fault that a cellular phone, radio, television, etc. could not be used.

[0010] Moreover, when it uses as structural glass, it is said that a windowpane influences surrounding radio field intensity with a skyscraper etc. Furthermore, if it was in conventional ultraviolet-rays heat ray cutoff glass, there was a fault that the cutoff engine performance of ultraviolet rays and a heat ray was not necessarily enough. Therefore, the purpose of this invention is to offer the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass which improved the engine performance which intercepts ultraviolet rays and a heat ray to coincidence by simple lamination.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention as the 1st layer from a substrate side on a transparent glass substrate Zinc, The oxide which has the ultraviolet-rays cutoff engine performance which uses as a component at least one sort chosen from the group which consists of a cerium, titanium, and cadmium NIUMU, The 1st transparence dielectric film containing the multiple oxide which added the metallic element of a minute amount to these multiple oxides or these oxides is prepared. The 2nd transparence dielectric film is prepared as the 2nd layer on said 1st layer. As the 3rd layer on this 2nd layer The IIIa group of the periodic table, It was attained by the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass characterized by preparing the compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of an IVa group, Vb group, a VIb group, and a VIIb group, and coming to prepare the 3rd transparence dielectric film as the 4th layer on said 3rd layer.

[0012] Hereafter, this invention is further explained to a detail. <u>Drawing 1</u> shows the configuration of the heat ray cutoff glass of this invention. In <u>drawing 1</u>, 1 shows a transparent glass substrate. This transparent glass substrate can be suitably chosen from transparence resin substrates, such as colored-glass plates, such as various glass plates, such as soda lime glass and alumino silicate glass, gray, blue, bronze, and the Green color, polymethylmethacrylate (PMMA), and a polycarbonate (PC).

[0013] In <u>drawing 1</u>, 2 shows the 1st transparence dielectric film containing the multiple oxide which added the metallic element of a minute amount to the zinc prepared on said transparent glass substrate 1 as the 1st layer, a cerium, titanium, the oxides that have the ultraviolet-rays cutoff engine performance which uses either of cadmium NIUMU as a principal component, these multiple oxides, or these oxides.

[0014] 3 shows the 2nd transparence dielectric film prepared on the 1st transparence dielectric film 2 as the 2nd layer. 4 shows the compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, Vlb group, and VIIb group of the periodic table prepared on said 2nd transparence dielectric film 3 as the 3rd layer. 5 shows the 3rd transparence dielectric film prepared on said compound tungstic oxide film 4 as the 4th layer.

[0015] Although the 1st transparence dielectric film 2 can be chosen from the above-mentioned dielectric as arbitration, the complex-dielectrics film which consists of transparence dielectrics, such as a zinc oxide, a zinc oxide, cerium oxide, oxidization cadmium NIUMU, and silicon oxide, especially, and the complex-dielectrics film which consists of titanium oxide and cerium oxide are

desirable. This is because it has the transparency in the ultraviolet-rays cutoff engine performance and a visible-ray region excellent in these film.

[0016] As a trace element, iron, chromium, and silicon are used preferably, and the addition is the range of 1 - 10 atom %. If it becomes an addition exceeding this range, the ultraviolet-rays cutoff engine performance will not improve. What added iron, chromium, and at least one sort of silicon in the range of 1 - 10 atom % especially to the zinc oxide is desirable. This is because it has the transparency in the ultraviolet-rays cutoff engine performance and a visible-ray region excellent in these film.

[0017] As for especially the refractive index of the 1st transparence dielectric film 2, it is [at least 1.5 or more] desirable that it is the value of the range of 1.5-2.5. When a refractive index becomes less than 1.5, the ultraviolet-rays cutoff engine performance is inferior, and if 2.5 is exceeded conversely, the reflected color from a glass side will become strong.

[0018] Although the 2nd transparence dielectric film 3 can use the thing of arbitration from the above-mentioned thing, silicon, titanium, aluminum, tin, a zirconium, a tantalum, chromium, stainless steel and the oxides of Nichrome, those multiple oxides, or a nitriding oxide is used especially. The refractive index of this transparence dielectric film is equivalent to the refractive index of the 1st transparence dielectric film, or it is desirable that it is lower than it, and it is desirable that it is especially in the range of 1.4-2.5. If this range is exceeded, sufficient optical cross protection will not be acquired.

[0019] The film formed as 4 the 3rd layer on the 2nd transparence dielectric layer is compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, Vlb group, and VIIb group of the periodic table. The function which intercepts a heat ray in this invention is based on the optical interference resulting from the laminating configuration of this compound tungstic oxide film used as the 3rd layer and the 1st transparence dielectric film 2, the 2nd transparence dielectric film 3, the compound tungstic oxide film 4, and the 3rd transparence dielectric film 5.

[0020] Generally, in the condition of having oxidized most in the tungstic oxide film, a tungsten has the valence of 6 **. There is no capacity which is transparent as for the tungstic oxide film, and intercepts a heat ray in this condition. If the pentavalent tungsten returned a little from the condition of having oxidized most exists, the capacity which intercepts a heat ray will be high and will produce absorption especially in a near infrared ray region. The range of the tungstic oxide with this absorption is 2.50-2.98 in oxygen / tungsten ratio. If it becomes ratios other than this range, heat ray absorption is not expectable.

[0021] Moreover, although tungstic oxide is based also on the manufacture approach, it is known that endurance generally is not enough. Furthermore, although conductivity is based also on thickness, it is the range of several Kohm/** - number 10Kohms /, and **, and if the trouble of the above-mentioned electric-wave permeability is taken into consideration, it is not sufficient high resistance.

[0022] In this invention, the compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table on a glass substrate is used. This multiple oxide film essentially has the strong light absorption of the infrared region which tungstic oxide has.
[0023] At least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table coexist with tungstic oxide as a stable oxide in the compound tungstic oxide film. While being able to raise membranous endurance more by adding these elements to tungstic oxide, membranous resistance can be formed into high resistance to several 100Kohm/** - several 100M omega/**.

[0024] The compound tungstic oxide film of this invention is obtained by making the tungsten film contain at least one sort chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table. As an IIIa group, Mn can be preferably used as Cr and a VIIb group as V, Nb, and a VIb group as Si and a Vb group as aluminum and an IVa group. By using these elements, still better heat ray cutoff engine performance and endurance are acquired, and the compound tungstic oxide film can be formed into high resistance.

[0025] As for the refractive index of the compound tungstic oxide film, it is desirable that it is higher

than the refractive index of the 1st and 2nd transparence dielectric films, and it is desirable that it is in the range of 2.2-2.8. If conversely higher [if the refractive index of the compound tungstic oxide film is lower than 2.2, an optical interference with other film will not fully be obtained, but] than 2.8, a reflected color is strong and is not practical.

[0026] Although the 3rd transparence dielectric film 5 can be suitably chosen from the thing of arbitration, it is desirable to use silicon, titanium, aluminum, tin, a zirconium, a tantalum, chromium, stainless steel and the oxides of Nichrome, those multiple oxides, or a nitriding oxide especially. As for the refractive index of the 3rd transparence dielectric film 5, it is desirable that it is lower than the refractive index of the compound tungstic oxide film 4, and it is desirable that it is especially in the range of 1.4-2.5. even if the 3rd transparence dielectric film 5 is the same as the 2nd transparence dielectric film 3, it may differ, and even if the thickness and refractive index are also the same, it may differ.

[0027] These ultraviolet-rays heat ray cutoff film can be formed by the wet forming-membranes methods, such as the vacuum forming-membranes methods, such as a spatter, vacuum deposition, the ion plating method, and a chemistry gaseous-phase method (CVD method), and a sol gel process. Moreover, it can also carry out combining these approaches as a method of producing the layer of arbitration.

[0028] Among these, from viewpoints, such as large-area-izing and productivity, a spatter and a sol gel process are used preferably. For example, the compound tungstic oxide film 3 can be formed by the following sputtering techniques. The multiple oxide film can be formed on a glass substrate in the so-called reactant spatter using the mixed gas of the argon (Ar) which used the predetermined concentration **** alloy target and was adjusted to the predetermined gas ratio as sputtering gas in at least one sort of elements chosen from the group which consists of the IIIa group of a tungsten and the periodic table, an IVa group, Vb group, a VIb group, and a VIIb group as a spatter target, and oxygen (O2).

[0029] Moreover, the zinc-oxide film which intercepts the ultraviolet rays of the 1st transparence dielectric film 2, for example can be formed with the following sol gel processes. The coating liquid containing zincky metallic soap is produced, it is immersed, the transparence glass substrate which masked one side at this coating liquid is pulled up with constant speed, and the spreading film is obtained on one side. The transparence zinc-oxide film can be formed by calcinating this spreading film with an electric furnace.

[0030] In order for the 1st transparence dielectric film 2 of the 1st layer to make the ultraviolet-rays cutoff engine performance discover as thickness of each class, 50nm or more of good ultraviolet-rays cutoff engine performance can be obtained by considering as the range of 100-9,000nm especially. Although the 2nd transparence dielectric film 3 of the 2nd layer is good by the thickness in which optical cross protection shows up, it is especially desirable that it is the range of 2-300nm. If the thickness of the 2nd transparence dielectric film 3 is set to less than 2nm, it will become island-like, and when it exceeds 300nm conversely, it is inferior to economical efficiency. Moreover, in order to obtain stability and the positive engine performance during the whole film configuration in addition to these both, it is desirable that it is in the range of 5-200nm.

[0031] Although the thickness of the compound tungstic oxide film 4 of the 3rd layer should just be the thickness which can discover a heat ray cutoff function, it is especially desirable that it is the range of 2-300nm. If the thickness of the compound tungstic oxide film 4 is set to less than 2nm, it will become island-like, and when it exceeds 300nm conversely, it is inferior to economical efficiency. Moreover, in order to obtain stability and the positive engine performance during the whole film configuration in addition to these both, it is desirable that it is in the range of 5-200nm. [0032] Although the thickness of the 3rd transparence dielectric film 5 of the 4th layer should just be thickness which the thickness in which optical cross protection shows up, and a protection feature discover, it is especially desirable that it is the range of 2-300nm. If the thickness of the 3rd transparence dielectric film 5 is set to less than 2nm, it will become island-like, and when it exceeds 300nm conversely, it is inferior to economical efficiency. Moreover, in order to obtain insurance and the positive engine performance during the whole film configuration in addition to these both, it is desirable that it is in the range of 5-200nm.

[0033] Since this invention can make a visible ray fully penetrate while being able to intercept

ultraviolet rays and a heat ray efficiently, it can discover sufficient transparency and can offer the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass the object for automobiles, and for construction. Moreover, the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass of this invention calls at the multilayer laminating of a dielectric, and the surface electrical resistance is 1M omega/**, and can make a foreign electric wave to be more than 10Kohm/** at least, and fully penetrate in almost all cases. Furthermore, although the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass of this invention can be used with the veneer, you may use it as a glass laminate or multiple glass.

[0034]

[Function] This invention as the 1st layer from a substrate side on a transparent glass substrate Zinc, a cerium, The oxide which has the ultraviolet-rays cutoff engine performance which uses as a component at least one sort chosen from the group which consists of titanium and cadmium NIUMU, The 1st transparence dielectric film containing the multiple oxide which added the metallic element of a minute amount to these multiple oxides or these oxides is prepared. The 2nd transparence dielectric film is prepared as the 2nd layer on said 1st layer. As the 3rd layer on this 2nd layer The IIIa group of the periodic table, The compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of an IVa group, Vb group, a VIb group, and a VIIb group is prepared. While intercepting ultraviolet rays and a heat ray efficiently and having still better visible-ray permeability with the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass characterized by coming to prepare the 3rd transparence dielectric film as the 4th layer on said 3rd layer The object for automobiles which has sufficient electric-wave permeability ability, and a structural windowpane can be offered.

[0035] [Example] Hereafter, this invention is not limited by this although this invention is further explained in full detail according to an example.

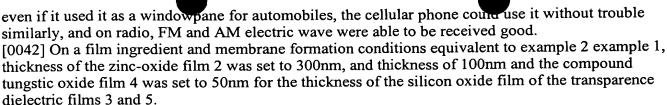
[0036] an example 1 -- after carrying out cleaning washing and carrying out the pure-water rinse of the transparent glass substrate in isopropyl alcohol, it dried by the nitrogen blow. This transparence glass substrate was conveyed in the sputtering system, and it exhausted to 5x10-6Torr. In the vacuum tub, the zinc target for zinc-oxide film used as ultraviolet-rays cutoff film 2, the oxidation silicon target for silicon oxide used as transparence dielectric films 3 and 5, and the alloy target (0.1:Si:W=1 atomic ratio) containing the silicon used as heat ray cutoff film 4 of the silicon for tungstic oxide film and a tungsten were installed.

[0037] First, as sputtering gas, the mixed gas of an argon and oxygen is adjusted so that it may become Ar:O 2 = 1:1, and the gas pressure in a vacuum tub is 3x10-3 Torr. Exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that it might become, and the zinc-oxide film was formed to 150nm as ultraviolet-rays cutoff film 2 by the reactant spatter by spatter power 300W. The refractive index of this film was 2.0.

[0038] Next, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted to Ar:O 2 = 1:1 as sputtering gas, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as 4x10-3Torr, and the silicon oxide film was formed to 50nm as a transparence dielectric film 3 by the reactant spatter by spatter power 500W. The refractive index of this film was 1.46.

[0039] Furthermore, the mixed gas of an argon and oxygen is adjusted to Ar:O 2 = 30:4 as sputtering gas, and the gas pressure in a vacuum tub is 5x10-3 Torr. Exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that it might become, and the compound tungstic oxide film 4 which contained silicon by the reactant spatter by spatter power 500W was formed to 90nm. The O/W ratio at this time was 2.96, and membrane resistance was 50M omega/**. Next, as the silicon oxide film was described above as a transparence dielectric film 5, membranes were formed to 50nm. The refractive index of this film was 1.46.

[0040] Thus, the optical property of the formed ultraviolet-rays heat ray cutoff glass has visibility sufficient at 74% of visible-ray permeability to be required as a windowpane for automobiles, and was fully intercepting the heat ray of sunlight at 58% of solar radiation permeability. Moreover, ultraviolet-rays permeability is also 20% and was fully intercepting harmful ultraviolet rays. [0041] When this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Moreover,



[0043] Thus, the optical property of the formed ultraviolet-rays heat ray cutoff glass had visibility sufficient at 72% of visible-ray permeability to be required as a windowpane for automobiles, and was fully intercepting the heat ray of sunlight at 56% of solar radiation permeability. Moreover, ultraviolet-rays permeability is also 15% and was fully intercepting harmful ultraviolet rays. [0044] When this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Furthermore, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good. [0045] That from which example 3 examples 1 and 2 and a film ingredient differ is explained. After carrying out cleaning washing and carrying out the pure-water rinse of the transparent glass substrate in isopropyl alcohol, it dried by the nitrogen blow. This transparence glass substrate was conveyed in the sputtering system, and it exhausted to 5x10-3Torr. In the vacuum tub, the aluminum target for aluminum-oxide film used as the zinc-oxide target which doped the chromium for chromium dope zinc-oxide film used as ultraviolet-rays cutoff film 2, the 2nd transparence dielectric film 3, and 3rd transparence dielectric film 5, and the alloy target (0.1:aluminum: W=1 atomic ratio) of the aluminum for aluminum content tungstic oxide film and a tungsten used as compound tungstic oxide film 4 were installed.

[0046] First, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as 2x10-3Torr in argon gas as sputtering gas, and the chromium dope zincoxide film was formed to 150nm as ultraviolet-rays cutoff film 2 by spatter power 400W. The refractive index of this film was 1.8.

[0047] Subsequently, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted to Ar:O 2 = 30:5 as sputtering gas, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as 5x10-3Torr, and the aluminum-oxide film was formed to 20nm as 2nd transparence dielectric film 3 by spatter power 400W. The refractive index of this film was 1.6. [0048] Next, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted to Ar:O 2 = 30:4 as sputtering gas, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as 5x10-3Torr, and the aluminum content tungstic oxide film was formed to 80nm as compound tungstic oxide film 4 by the reactant spatter by spatter power 500W. The O/W ratio at this time was 2.98, and membrane resistance was 150M omega/**. Moreover, the refractive index was 2.4. Furthermore, the aluminum-oxide film as well as [as 3rd transparence dielectric film 5] the 2nd transparence dielectric film 3 was formed to 10nm.

[0049] Thus, the optical property of the formed ultraviolet-rays heat ray cutoff glass has visibility sufficient at 74% of visible-ray permeability to be required as a windowpane for automobiles, and was fully intercepting the heat ray of sunlight at 57% of solar radiation permeability. Moreover, ultraviolet-rays permeability is also 17% and was fully intercepting harmful ultraviolet rays. [0050] When this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Moreover, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it without trouble similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0051] an example 4 -- the tin oxide film was set to 15nm instead of the silicon oxide film as 2nd transparence dielectric film 3, 50nm of tungstic oxide film which contains manganese instead of the silicon content tungstic oxide film as compound tungstic oxide film 4 was used, and also ultravioletrays heat ray cutoff glass was formed completely like the example 1. At this time, it replaced with the oxidation silicon target, replaced with the alloy target of silicon and a tungsten using the tin oxide target, and the alloy target (a Mn:W ratio is 0.1:1) of manganese and a tungsten was used. O/W of the manganese content tungstic oxide film was [2.5 and the membrane resistance of 2.72 and a refractive index] 60M omega/**. Moreover, the refractive index of a tin oxide film was 1.9.

off glass had visibility [0052] Thus, the optical property of the formed ultraviolet-rays heat ray sufficient at 72% of visible-ray permeability to be required as a windowpane for automobiles, and was fully intercepting the heat ray of sunlight at 54% of solar radiation permeability. Moreover, ultraviolet-rays permeability is also 20% and was fully intercepting harmful ultraviolet rays. Furthermore, when this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Moreover, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good. [0053] an example 5 -- the example which performed membrane formation of the 1st transparence dielectric film 2 and the compound tungstic oxide film 3 with the sol gel process is explained. The zinc-oxide film was formed with the sol gel process as follows as 1st transparence dielectric film 2. TSF400(quotient lot number number by Toshiba Silicone, Inc.) 5g was carried out as 100g (18%) of 2-ethylhexanoic acid zinc, 80g (86% of linolic acid content) of dehydrated-castor-oil fatty acids, and a leveling agent, stirring mixing of the mixed xylene 320g was carried out as a diluent solvent, and the coating liquid for zinc-oxide film was obtained.

[0054] It was immersed, the transparence glass substrate which masked one side at this coating liquid was pulled up the rate for 20cm/, and the spreading film was obtained on one side. This spreading film was dried and hardened at the at-long-intervals infrared furnace at 150 degrees C for 15 minutes, it calcinated with the electric furnace for 15 minutes at 500 more degrees C, and the 750nm transparence zinc-oxide film was formed. The refractive index of this film was 1.8. [0055] Next, the silicon oxide film was formed with the sol gel process as follows as compound tungstic oxide film 3. Methyl trimetoxysilane 400g and tetramethoxy silane 150g were mixed, and, in addition to n-butanol 1600g, it mixed. Furthermore, after 284g of acetic-acid water solutions was dropped 5%, it stirred for about 3 hours and the coating liquid for silicon oxide was obtained by leaving it at a room temperature for one day.

[0056] It was immersed, the transparence glass substrate with which the above-mentioned zinc-oxide film was formed by this coating liquid was pulled up the rate for 20cm/, and the spreading film was obtained on one side. After drying this spreading film for 15 minutes at 120 degrees C and calcinating with an electric furnace for 30 minutes at 500 degrees C, it calcinated with the electric furnace for 2 minutes at 650 more degrees C, and 50nm of silicon oxide film was formed on the transparence zinc-oxide film. The refractive index of this film was 1.46.

[0057] Thus, the transparence glass substrate which formed the zinc-oxide film and the silicon oxide film with the sol gel process was conveyed in the sputtering system, and it exhausted to 5x10-6Torr. In the vacuum tub, the oxidation silicon target the silicon containing the silicon used as heat ray cutoff film of the compound tungstic oxide film 4 for tungstic oxide film and for the silicon oxide used as the alloy target (0.1:Si:W=1 atomic ratio) of a tungsten and 3rd transparence dielectric film 5 was installed.

[0058] The silicon content tungstic oxide film was formed by the reactant sputtering technique on the above-mentioned transparence glass substrate. The mixed gas of an argon and oxygen was adjusted to Ar:O 2 = 30:4 as sputtering gas, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as 5x10-3Torr, and the silicon content tungstic oxide film was formed to 80nm by spatter power 500W. The O/W ratio of this film was 2.98 and membrane resistance was 60M omega/**. Moreover, the membranous refractive index was 2.3. [0059] Subsequently, silicon oxide was formed as follows by the reactant sputtering technique as 3rd transparence dielectric film 5. As sputtering gas, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted so that it might become Ar:O 2 = 30:5, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as 5x10-3Torr, and the silicon oxide film was formed to 50nm as 3rd transparence dielectric film 5 by spatter power 400W. The refractive index of this film was 1.46.

[0060] Thus, the optical property of the formed ultraviolet-rays heat ray cutoff glass had visibility sufficient at 70% of visible-ray permeability to be required as a windowpane for automobiles, and was fully intercepting the heat ray of sunlight at 52% of solar radiation permeability. Moreover, ultraviolet-rays permeability is also 20% and was fully intercepting harmful ultraviolet rays.

[0061] When this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it

without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Moreover, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it without trouble similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0062] Example 6 example 5 and another example which formed the 1st transparence dielectric 2 and the 2nd transparence dielectric 3 with the sol gel process similarly are explained. Although the zinc-oxide film and the silicon oxide film were formed by the approach completely same as the 1st transparence dielectric film 2 and 2nd transparence dielectric film 3 as an example 5, thickness was set to 650nm and 150nm, respectively, and also ultraviolet-rays heat ray cutoff glass was formed completely like the example 5.

[0063] Thus, the transparence glass substrate which formed the zinc-oxide film and the silicon oxide film with the sol gel process was conveyed in the sputtering system, and it exhausted to 5x10-6Torr. In the vacuum tub, the alloy target (0.1:Nb:W=1 atomic ratio) of the niobium containing the niobium used as heat ray cutoff film of the compound tungstic oxide film 4 for tungstic oxide film and a tungsten and the titanium target for titanium oxide used as 3rd transparence dielectric film 5 were installed.

[0064] The niobium content tungstic oxide film was formed by the reactant sputtering technique on the above-mentioned transparence glass substrate. The mixed gas of an argon and oxygen was adjusted to Ar:O 2=30:4 as sputtering gas, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as 5x10-3Torr, and the niobium content tungstic oxide film was formed to 90nm by spatter power 400W.

[0065] The O/W ratio at this time was 2.6, and membrane resistance was 170M omega/**. Moreover, the refractive index was 2.4. Subsequently, titanium oxide was formed as follows by the reactant sputtering technique as 3rd transparence dielectric film 5. As sputtering gas, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted so that it might become Ar:O 2 = 1:1, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as 5x10-3Torr, and the titanium oxide film was formed to 10nm as 3rd transparence dielectric film 5 by spatter power 400W. The refractive index of this film was 2.2.

[0066] Thus, the optical property of the formed ultraviolet-rays heat ray cutoff glass has visibility sufficient at 75% of visible-ray permeability to be required as a windowpane for automobiles, and was fully intercepting the heat ray of sunlight at 54% of solar radiation permeability. Moreover, ultraviolet-rays permeability is also 25% and was fully intercepting harmful ultraviolet rays. [0067] When this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Moreover, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it without trouble similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0068] an example 7 -- the example which formed the 1st transparence dielectric film 2 with other sol gel processes is explained. The 1st transparence dielectric film 2 was used as the TiO2+CeO film by the following approaches, and also ultraviolet-rays heat ray cutoff glass was formed completely like the example 5.

[0069] 2.8g of cerium chloride -- ethanol 35cc -- it dissolved [be / it / under adding]. It heated having added titanium tetra-isopropoxide 1.7g in this solution, and having added silicon tetra-ethoxide 0.9g, and also having added 2-(2-methoxyethoxy) ethanol 5.0g, and stirring at 80 degrees C for 1 hour.

[0070] It heated having added 0.35ml of water, and 0.1ml of 61% nitric acids, and stirring at 80 degrees C for 1 hour, after cooling to a room temperature. pH at this time was 2. After cooling this solution to a room temperature, it applied on soda lime glass with the spinner. Spinner spreading conditions were 30 seconds in 1000rpm. After drying a spreading sample in atmospheric air, it put in into the electric furnace and calcinated for 10 minutes at 500 degrees C. The thickness of the obtained thin film sample was 400nm, and the refractive index was 1.9.

[0071] Thus, the optical property of the formed ultraviolet-rays heat ray cutoff glass has visibility sufficient at 72% of visible-ray permeability to be required as a windowpane for automobiles, and was fully intercepting the heat ray of sunlight at 53% of solar radiation permeability. Moreover, ultraviolet-rays permeability is also 20% and was fully intercepting harmful ultraviolet rays. [0072] When this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it

without trouble and FM and FM electric wave were able to be received good on radio. Moreover, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0073]

[Effect of the Invention] According to the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass of this invention, as the 1st layer from a substrate side on a transparent glass substrate Zinc, The oxide which has the ultraviolet-rays cutoff engine performance which uses as a component at least one sort chosen from the group which consists of a cerium, titanium, and cadmium NIUMU, The 1st transparence dielectric film containing the multiple oxide which added the metallic element of a minute amount to these multiple oxides or these oxides is prepared. The 2nd transparence dielectric film is prepared as the 2nd layer on said 1st layer. As the 3rd layer on this 2nd layer The IIIa group of the periodic table, The compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of an IVa group, Vb group, a VIb group, and a VIIb group is prepared. While intercepting ultraviolet rays and a heat ray efficiently and having still better visible-ray permeability with the ultraviolet-rays heat ray cutoff glass characterized by coming to prepare the 3rd transparence dielectric film as the 4th layer on said 3rd layer, the object for automobiles which has sufficient electric-wave permeability ability, and a structural windowpane are obtained.

* NOTICES *



JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the film configuration of the heat ray cutoff glass of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Transparent Glass Substrate
- 2 1st Transparence Dielectric Film
- 3 2nd Transparence Dielectric Film
- 4 Compound Tungstic Oxide Film
- 5 3rd Transparence Dielectric Film

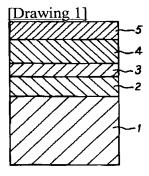
* NOTICES *



JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

| ☐ BLACK BORDERS |
|---|
| IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES |
| ☐ FADED TEXT OR DRAWING |
| ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY |
| □ OTHER. |

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.